

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
22. März 2001 (22.03.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 01/19878 A1

(51) Internationale Patentklassifikation?: C08F 20/60,  
A01N 33/12

[DE/DE]; Zum Beuel 14, D-51570 Windeck (DE). KOSS-  
MANN, Beate [DE/DE]; Ribbertstrasse 13, D-58091 Ha-  
gen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/06487

(22) Internationales Anmeldedatum:  
8. Juli 2000 (08.07.2000)

(74) Gemeinsamer Vertreter: CREAVIS GESELLSCHAFT  
FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH;  
Patente + Marken, Bau 1042 / PB 15, D-45764 Marl (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (national): AU, BR, CA, CN, IL, JP,  
KR, NO, NZ, PL, RU, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
199 43 344.5 10. September 1999 (10.09.1999) DE  
199 52 222.7 29. Oktober 1999 (29.10.1999) DE

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECH-  
NOLOGIE UND INNOVATION MBH [DE/DE];  
Paul-Baumann-Strasse 1, D-45772 Marl (DE).

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

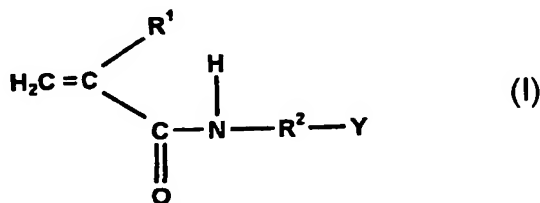
(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): OTTERSACH, Peter

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: COPOLYMERS OF ACRYLOYLAMINOALKYL COMPOUNDS

(54) Bezeichnung: COPOLYMERE VON ACRYLOYLAMINOALKYLVERBINDUNGEN



(57) Abstract: The invention relates to  
antimicrobial polymer, which can be obtained  
by copolymerisation of a monomer of formula  
(I) where R<sup>1</sup> = -H or -CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = branched or  
straight chain aliphatic hydrocarbon radical with  
1 to 5 carbon atoms, Y=NR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>, N<sup>+</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>R<sup>5</sup> X<sup>-</sup>R<sup>3</sup>,  
R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> = H, a branched or straight chain aliphatic  
hydrocarbon radical with 1 to 5 carbon atoms,  
whereby R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> and R<sup>5</sup> are identical or different and  
X<sup>-</sup> CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>,  
NO<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>, CNO<sup>-</sup>, ClO<sup>-</sup>, ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>.

ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> with other aliphatic, unsaturated monomers. The invention also relates to a method for production of said polymers. Said  
polymers can also be produced by graft copolymerisation of a substrate, whereby a covalently bonded coating is obtained on the  
substrate surface. The inventive antimicrobial polymers can be used inter alia as microbiocidal coatings on hygiene articles or in  
the medical field and in paints or protective coatings.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft antimikrobielle Polymere, die durch Copolymerisation eines Monomeren der For-  
mel (I) mit R<sup>1</sup> = -H oder -CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = verzweigter oder unverzweigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 Kohlenstoff-  
atomen, Y=NR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>, N<sup>+</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>R<sup>5</sup> X<sup>-</sup>R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> = H, verzweigter oder unverzweigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5  
Kohlenstoffatomen, wobei R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> gleich oder verschieden sein können und X<sup>-</sup> CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>,  
NO<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>, CNO<sup>-</sup>, ClO<sup>-</sup>, ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> mit weiteren aliphatisch ungesättigten Monomeren erhalten werden und ein Ver-  
fahren zu deren Herstellung. Die Polymere können auch durch Pfropfcopolymerisation eines Substrats hergestellt werden, wobei  
eine kovalent gebundene Beschichtung auf der Substratoberfläche erhalten wird. Die antimikrobiellen Polymere können als mikro-  
bizide Beschichtung u. a. auf Hygieneartikeln oder im medizinischen Bereich sowie in Lacken oder Schutzanstrichen verwendet  
werden.

WO 01/19878 A1

### Copolymere von Acryloylaminoalkylverbindungen

Die Erfindung betrifft antimikrobielle Polymere, die durch Copolymerisation von Acryloylaminoalkylverbindungen mit weiteren Monomeren erhalten werden. Weiterhin betrifft  
5 die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung und Verwendung dieser antimikrobiellen Polymere.

Desweiteren betrifft die Erfindung antimikrobielle Polymere, die durch Pfropfcopolymerisation von Acryloylaminoalkylverbindungen mit weiteren Monomeren auf einem Substrat erhalten  
10 werden, weiterhin ein Verfahren zu ihrer Herstellung und deren Verwendung.

Acryloylaminoalkylverbindungen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind insbesondere Dialkylaminoalkylacrylate und Acryloylaminoalkylammoniumsalze.

15 Besiedlungen und Ausbreitungen von Bakterien auf Oberflächen von Rohrleitungen, Behältern oder Verpackungen sind im hohen Maße unerwünscht. Es bilden sich häufig Schleimschichten, die Mikrobenpopulationen extrem ansteigen lassen, die Wasser-, Getränke- und Lebensmittelqualitäten nachhaltig beeinträchtigen und sogar zum Verderben der Ware sowie zur gesundheitlichen Schädigung der Verbraucher führen können.

20 Aus allen Lebensbereichen, in denen Hygiene von Bedeutung ist, sind Bakterien fernzuhalten. Davon betroffen sind Textilien für den direkten Körperkontakt, insbesondere für den Intimbereich und für die Kranken- und Altenpflege. Außerdem sind Bakterien fernzuhalten von Möbel- und Geräteoberflächen in Pflegestationen, insbesondere im Bereich der Intensivpflege und der  
25 Kleinstkinder-Pflege, in Krankenhäusern, insbesondere in Räumen für medizinische Eingriffe und in Isolierstationen für kritische Infektionsfälle sowie in Toiletten.

Gegenwärtig werden Geräte, Oberflächen von Möbeln und Textilien gegen Bakterien im Bedarfsfall oder auch vorsorglich mit Chemikalien oder deren Lösungen sowie Mischungen  
30 behandelt, die als Desinfektionsmittel mehr oder weniger breit und massiv antimikrobiell wirken. Solche chemischen Mittel wirken unspezifisch, sind häufig selbst toxisch oder reizend

oder bilden gesundheitlich bedenkliche Abbauprodukte. Häufig zeigen sich auch Unverträglichkeiten bei entsprechend sensibilisierten Personen.

Eine weitere Vorgehensweise gegen oberflächige Bakterienausbreitungen stellt die Einarbeitung antimikrobiell wirkender Substanzen in eine Matrix dar.

Aus einem anderen technischen Bereich offenbart US 4 532 269 ein Terpolymer aus Butylmethacrylat, Tributylzinnmethacrylat und tert.-Butylaminoethylmethacrylat. Dieses Polymer wird als antimikrobieller Schiffsanstrich verwendet, wobei das hydrophile tert.-Butylaminoethylmethacrylat die langsame Erosion des Polymers fördert und so das hochtoxische Tributylzinnmethacrylat als antimikrobiellen Wirkstoff freisetzt.

In diesen Anwendungen ist das mit Aminomethacrylaten hergestellte Copolymer nur Matrix oder Trägersubstanz für zugesetzte mikrobizide Wirkstoffe, die aus dem Trägerstoff diffundieren oder migrieren können. Polymere dieser Art verlieren mehr oder weniger schnell ihre Wirkung, wenn an der Oberfläche die notwendige „minimale inhibitorische Konzentration, (MIK) nicht mehr erreicht wird.

Aus den europäischen Patentanmeldungen 0 862 858 und 0 862 859 ist bekannt, daß Homopolymere und Copolymere von tert.-Butylaminoethylmethacrylat, einem Methacrylsäureester mit sekundärer Aminofunktion, inhärent mikrobizide Eigenschaften besitzen. Um unerwünschten Anpassungsvorgängen der mikrobiellen Lebensformen, gerade auch in Anbetracht der aus der Antibiotikaforschung bekannten Resistenzentwicklungen von Keimen, wirksam entgegenzutreten, müssen auch zukünftig Systeme auf Basis neuartiger Zusammensetzungen und verbesserter Wirksamkeit entwickelt werden.

Tert.-Butylaminoethylmethacrylat ist ein handelsübliches Monomer der Methacrylatchemie und wird insbesondere als hydrophiler Bestandteil in Copolymerisationen eingesetzt. So wird in EP 0 290 676 der Einsatz verschiedener Polyacrylate und Polymethacrylate als Matrix für die Immobilisierung von bakteriziden quaternären Ammoniumverbindungen beschrieben. Dialkylaminoalkylmethacrylamide finden als Comonomerbaustein insbesondere als Bestandteil

von Dispergier- und Viskositätsverbesserungen für Schmieröle breite Anwendung. So beschreibt z. B. EP 0 750 031 ein Terpolymer aus zwei Alkylacrylaten, jeweils mit Alkylketten unterschiedlicher Länge und einem stickstoffhaltigen Monomeren, darunter Dimethylaminoacrylamiden. US 5 821 313 beschreibt analoge Systeme mit einem aminohaltigen  
5 Monomergewichtsanteil von bis zu 45 Gew.-%.

Weiterhin findet Dimethylaminopropylmethacrylamid als Terpolymerbestandteil in kationischen Elektrotauchlackierzusammensetzungen Verwendung, so beschrieben in EP 0 416 762.

10 Die Herstellung von antimikrobiellen Copolymeren unter Verwendung von Dialkylaminoalkylacrylamiden ist nicht bekannt.

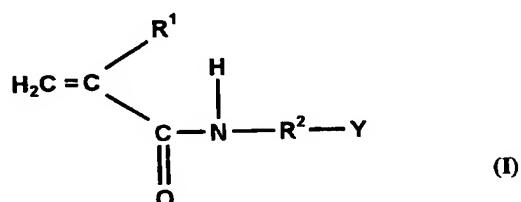
Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, neuartige, antimikrobiell wirksame Polymere zu entwickeln, die die Ansiedelung und Verbreitung von Bakterien auf  
15 Oberflächen verhindern.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß durch Copolymerisation von Acryloylaminoalkylaminen mit aliphatisch ungesättigten Monomeren bzw. durch Pfröpfcopolymerisation dieser Komponenten auf einem Substrat Polymere mit einer Oberfläche  
20 erhalten werden, die dauerhaft mikrobizid ist, durch Lösemittel und physikalische Beanspruchungen nicht angegriffen wird und keine Migration zeigt. Dabei ist es nicht nötig, weitere biozide Wirkstoffe einzusetzen.

Die Verwendung von 2-Methacryloyloxyethylderivaten als kationischer Bestandteil in  
25 Copolymerisationen ist aus anderen technischen Gebieten bekannt. EP 0 322 234 beschreibt in diesem Zusammenhang die Synthese von Terpolymeren, die neben 2-Methacryloyloxyethylderivaten Rückstände aus dessen Herstellung und weiteren Monomeren enthalten, als Entwässerungshilfsmittel. Polymere mit einer undefinierten Zusammensetzung sind insbesondere im medizinischen Bereich nicht einsetzbar. Des weiteren finden 2-  
30 Methacryloyloxyethyldimethylbenzylammoniumsalze z.B. Verwendung als Hilfsmittel zur Herstellung von Polymerdispersionen, wie in US 5 696 194 näher erläutert wird, bzw. als

Hilfsmittel für Farbstoffsysteme, wie in US 4 168 976 beschrieben. Acryloylaminoalkylderivate sind eine chemisch andere Substanzklasse und in diesem Zusammenhang nicht diskutiert.

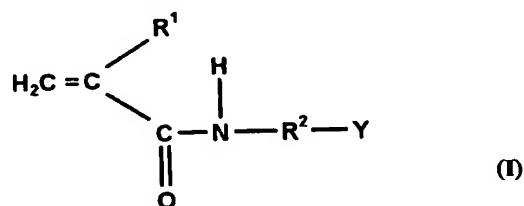
Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher antimikrobielle Copolymere, die durch  
5 Copolymerisation eines Monomeren der Formel I



mit  
10  $\text{R}^1$  = -H oder -CH<sub>3</sub>,  
 $\text{R}^2$  = verzweigter oder unverzweigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit  
1 bis 5 Kohlenstoffatomen,  
 $\text{Y}$  =  $\text{NR}^3\text{R}^4$ ,  $\text{N}^+\text{R}^3\text{R}^4\text{R}^5 \text{X}^-$   
 $\text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5$  = -H, verzweigter oder unverzweigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest  
15 mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, wobei  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$  und  $\text{R}^5$  gleich oder  
verschieden sein können und  
 $\text{X}^-$  =  $\text{CH}_3\text{SO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{CNO}^-$ ,  
 $\text{ClO}^-$ ,  $\text{ClO}_2^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$

20 mit mindestens einem weiteren aliphatisch ungesättigten Monomeren erhalten werden.

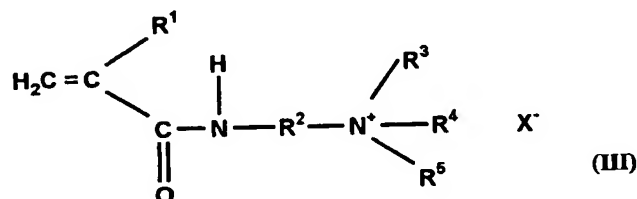
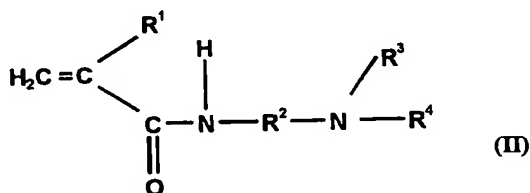
Weiterhin ist ein Verfahren zur Herstellung antimikrobieller Copolymere Gegenstand der vorliegenden Erfindung, wobei eine Copolymerisation von Monomeren der Formel I



- mit
- $R^1 = -H \text{ oder } -CH_3,$
- $R^2 = \text{verzweigter oder unverzweigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen,}$
- 5  $Y = NR^3R^4, N^+R^3R^4R^5 X^-$
- $R^3, R^4, R^5 = -H, \text{ verzweigter oder unverzweigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, wobei } R^3, R^4 \text{ und } R^5 \text{ gleich oder verschieden sein können und}$
- $X^- = CH_3SO_4^-, NO_3^-, F^-, Cl^-, Br^-, I^-, CH_3CH_2^-, NO_2^-, NO^-, CN^-, SCN^-, CNO^-,$
- 10  $ClO^-, ClO_2^-, ClO_3^-, ClO_4^-$

mit mindestens einem weiteren aliphatisch ungesättigten Monomeren durchgeführt wird.

- Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymere einsetzbaren Monomere der Formel I
- 15 können daher auch durch die Formeln II (Dialkylaminoacrylamide) und III (Acryloylaminoalkylammoniumsalze) beschrieben werden:



20

Der Anteil von Monomeren gemäß Formel I in der Reaktionsmischung bei der Herstellung der antimikrobiellen Copolymere bzw. im erfindungsgemäßen Verfahren sollte, um eine ausreichende antimikrobielle Wirkung des Copolymeren bzw. Pfropfpolymeren zu erhalten,

zwischen 5 und 98 Mol.-%, bevorzugt zwischen 30 und 98 Mol.-%, besonders bevorzugt zwischen 40 und 98 Mol.-%, bezogen auf die Summe der Monomeren, liegen.

- Als aliphatisch ungesättigte Monomere können alle Monomere verwendet werden, die eine
- 5 Copolymerisation mit den Monomeren gemäß Formel I eingehen. Geeignet sind z. B. Acrylate oder Methacrylate, wie Acrylsäure, tert.-Butylmethacrylat oder Methylmethacrylat, Styrol, Vinylchlorid, Vinylether, Acrylamide, Acrylnitrile, Olefine (Ethylen, Propylen, Butylen, Isobutylen), Allylverbindungen, Vinylketone, Vinylessigsäure, Vinylacetat oder Vinylester, insbesondere z. B. Methacrylsäuremethylester, Methacrylsäureethylester,
- 10 Methacrylsäurebutylester, Methacrylsäure-tert.-butylester, Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäurebutylester, Acrylsäure-tert.-butylester, tert.-Butylminoethylester, 2-Diethylaminoethylmethacrylat, 2-Diethylaminoethylvinylether, N-3-Diethylminopropylmethacrylamid 2-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniummethosulfat, Methacrylsäure-2-diethylaminoethylester oder 2-Methacryloyloxyethyltrimethylammonium-
- 15 chlorid.

Bevorzugt handelt es sich bei den aliphatisch ungesättigten Monomeren um Acrylsäure- oder Methacrylsäureverbindungen, besonders bevorzugt sind Acrylsäure- oder Methacrylsäureester.

- 20 Als Monomer gemäß Formel II werden bevorzugt Dimethylaminopropylmethacrylamid, Diethylaminopropylmethacrylamid oder Acrylsäure-3-dimethylaminopropylamid eingesetzt.

- Als Monomer gemäß Formel III werden bevorzugt Methacryloylaminodialkyltrialkylammoniumsalze oder Acryloylaminodialkyltrialkylammoniumsalze, besonders
- 25 bevorzugt 3-Methacryloylaminopropyltrimethylammoniumsalze oder 3-Acryloylaminopropyltrimethylammoniumsalze, insbesondere die entsprechenden Chloride oder Methosulfate (2-Methacryloylaminopropyltrimethylammoniummethosulfat oder 3-Acryloylaminopropyltrimethylammoniumchlorid) eingesetzt.

- 30 Die erfindungsgemäßen antimikrobiellen Copolymere können durch Copolymerisation von Monomeren der Formel I bzw. II oder III mit einem oder mehreren aliphatisch ungesättigten

Monomeren erhalten werden. Zweckmäßig erfolgt die Polymerisation radikalisch durch einen Radikalstarter oder strahleninduziert. Typische Vorgehensweisen sind in den Beispielen beschrieben.

- 5 Die erfindungsgemäßen antimikrobiellen Copolymere können auch durch Copolymerisation von Monomeren der Formel I bzw. II oder III mit mindestens einem aliphatisch ungesättigten Monomeren auf einem Substrat erhalten werden. Es wird eine physisorbierte Beschichtung aus dem antimikrobiellen Copolymer auf dem Substrat erhalten.
- 10 Als Substratmaterialien eignen sich vor allem alle polymeren Kunststoffe, wie z. B. Polyurethane, Polyamide, Polyester und -ether, Polyetherblockamide, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polycarbonate, Polyorganosiloxane, Polyolefine, Polysulfone, Polyisopren, Poly-Chloropren, Polytetrafluorethylen (PTFE), entsprechende Copolymere und Blends sowie natürliche und synthetische Kautschuke, mit oder ohne strahlungssensitive Gruppen. Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich auch auf Oberflächen von lackierten oder anderweitig mit Kunststoff
- 15 beschichteten Metall-, Glas- oder Holzkörpern anwenden.

- In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können die Copolymere durch Pfropfpolymerisation eines Substrats mit Monomeren der Formel I bzw. II oder III und
- 20 mindestens einem aliphatisch ungesättigten Monomeren erhalten werden. Die Pfropfung des Substrats ermöglicht eine kovalente Anbindung des antimikrobiellen Copolymers an das Substrat. Als Substrate können alle polymeren Materialien, wie die bereits genannten Kunststoffe, eingesetzt werden.

- 25 Die Oberflächen der Substrate können vor der Pfropfcopolymerisation nach einer Reihe von Methoden aktiviert werden. Hier können alle Standardmethoden zur Aktivierung von polymeren Oberflächen zum Einsatz kommen; beispielsweise kann die Aktivierung des Substrats vor der Pfropfpolymerisation durch UV-Strahlung, Plasmabehandlung, Coronabehandlung, Beflammung, Ozonisierung, elektrische Entladung,  $\gamma$ -Strahlung durchgeführt werden.
- 30 Zweckmäßig werden die Oberflächen zuvor in bekannter Weise mittels eines Lösemittels von Ölen, Fetten oder anderen Verunreinigungen befreit.



Die Aktivierung der Substrate kann durch UV-Strahlung im Wellenlängenbereich 170-400 nm, bevorzugt 170-250 nm erfolgen. Eine geeignete Strahlenquelle ist z. B. ein UV-Excimer-Gerät HERAEUS Noblelight, Hanau, Deutschland. Aber auch Quecksilberdampflampen eignen sich zur Substrataktivierung, sofern sie erhebliche Strahlungsanteile in den genannten Bereichen  
5 emittieren. Die Expositionszeit beträgt im allgemeinen 0.1 Sekunden bis 20 Minuten, vorzugsweise 1 Sekunde bis 10 Minuten.

Die Aktivierung des Substrats vor der Pfropfpolymerisation mit UV-Strahlung kann weiterhin mit einem zusätzlichen Photosensibilisator erfolgen. Hierzu wird der Photosensibilisator,  
10 wie z. B. Benzophenon auf die Substratoberfläche aufgebracht und bestrahlt. Dies kann ebenfalls mit einer Quecksilberdampflampe mit Expositionszeiten von 0.1 Sekunden bis 20 Minuten, vorzugsweise 1 Sekunde bis 10 Minuten, erfolgen.

Die Aktivierung kann erfindungsgemäß auch durch Plasmabehandlung mittels eines RF- oder  
15 Mikrowellenplasma (Hexagon, Fa. Technics Plasma, 85551 Kirchheim, Deutschland) in Luft, Stickstoff- oder Argon-Atmosphäre erreicht werden. Die Expositionszeiten betragen im allgemeinen 2 Sekunden bis 30 Minuten, vorzugsweise 5 Sekunden bis 10 Minuten. Der Energieeintrag liegt bei Laborgeräten zwischen 100 und 500 W, vorzugsweise zwischen 200 und 300 W.

20 Weiterhin lassen sich auch Corona-Geräte (Fa. SOFTAL, Hamburg, Deutschland) zur Aktivierung verwenden. Die Expositionszeiten betragen in diesem Falle in der Regel 1 bis 10 Minuten, vorzugsweise 1 bis 60 Sekunden.

25 Die Aktivierung durch elektrische Entladung, Elektronen- oder  $\gamma$ -Strahlen (z. B. aus einer Kobalt-60-Quelle) sowie die Ozonisierung ermöglicht kurze Expositionszeiten, die im allgemeinen 0.1 bis 60 Sekunden betragen.

Eine Beflammung von Substrat-Oberflächen führt ebenfalls zu deren Aktivierung. Geeignete  
30 Geräte, insbesondere solche mit einer Barriere-Flammfront, lassen sich auf einfache Weise bauen oder beispielsweise beziehen von der Fa. ARCOTEC, 71297 Mönshheim, Deutschland.

Sie können mit Kohlenwasserstoffen oder Wasserstoff als Brenngas betrieben werden. In jedem Fall muß eine schädliche Überhitzung des Substrats vermieden werden, was durch innigen Kontakt mit einer gekühlten Metallfläche auf der von der Beflammungsseite abgewandten Substratoberfläche leicht erreicht wird. Die Aktivierung durch Beflammung ist dementsprechend auf verhältnismäßig dünne, flächige Substrate beschränkt. Die Expositionszeiten belaufen sich im allgemeinen auf 0.1 Sekunde bis 1 Minute, vorzugsweise 0.5 bis 2 Sekunden, wobei es sich ausnahmslos um nicht leuchtende Flammen handelt und die Abstände der Substratoberflächen zur äußeren Flammenfront 0.2 bis 5 cm, vorzugsweise 0.5 bis 2 cm betragen.

10

Die so aktivierten Substratoberflächen werden nach bekannten Methoden, wie Tauchen, Sprühen oder Streichen, mit Monomeren der Formel I bzw. II oder III (Komponente I) und einem oder mehreren aliphatisch ungesättigten Monomeren (Komponente II), gegebenenfalls in Lösung, beschichtet. Als Lösemittel haben sich Wasser und Wasser-Ethanol-Gemische bewährt, doch sind auch andere Lösemittel verwendbar, sofern sie ein ausreichendes Lösevermögen für die Monomeren aufweisen und die Substratoberflächen gut benetzen. Lösungen mit Monomeregehalten von 1 bis 10 Gew.-%, beispielsweise mit etwa 5 Gew.-% haben sich in der Praxis bewährt und ergeben im allgemeinen in einem Durchgang zusammenhängende, die Substratoberfläche bedeckende Beschichtungen mit Schichtdicken, die mehr als 0.1  $\mu\text{m}$  betragen können.

Die Propfcopolymerisation der auf die aktivierten Oberflächen aufgebrachten Monomeren kann zweckmäßig durch Strahlen im kurzwelligen Segment des sichtbaren Bereiches oder im langwelligen Segment des UV-Bereiches der elektromagnetischen Strahlung initiiert werden. Gut geeignet ist z. B. die Strahlung eines UV-Excimers der Wellenlängen 250 bis 500 nm, vorzugsweise von 290 bis 320 nm. Auch hier sind Quecksilberdampflampen geeignet, sofern sie erhebliche Strahlungsanteile in den genannten Bereichen emittieren. Die Expositionszeiten betragen im allgemeinen 10 Sekunden bis 30 Minuten, vorzugsweise 2 bis 15 Minuten.

30 Weiterhin läßt sich eine Ppropfcopolymerisation der erfindungsgemäßen Comonomerzusammensetzungen auch durch ein Verfahren erreichen, das in der europäischen Patentanmeldung 0

872 512 beschrieben ist, und auf einer Pfropfpolymerisation von eingequollenen Monomer- und Initiator-molekülen beruht. Das zur Quellung eingesetzte Monomer kann Komponente II sein.

- 5 Die erfindungsgemäßen, antimikrobiellen Copolymere aus Monomeren gemäß Formel I bzw. II oder III (Komponente I) und mindestens einem weiteren aliphatisch ungesättigten Monomeren (Komponente II), zeigen auch ohne Pfropfung auf eine Substratoberfläche ein mikrobizides oder antimikrobielles Verhalten. Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht darin, daß die Copolymerisation der Komponenten I und II auf einem Substrat  
10 durchgeführt wird.

Die Komponenten können in Lösung auf das Substrat aufgebracht werden. Als Lösungsmittel eignen sich beispielsweise Wasser, Ethanol, Methanol, Methylethylketon, Diethylether, Dioxan, Hexan, Heptan, Benzol, Toluol, Chloroform, Dichlormethan, Tetrahydrofuran und Acetonitril.

- 15 Als Lösemittel für Komponente I kann auch Komponente II dienen.

Die erfindungsgemäße, antimikrobiellen Copolymere können auch direkt, d. h. nicht durch Polymerisation der Komponenten auf einem Substrat, sondern als antimikrobielle Beschichtung eingesetzt werden. Geeignete Beschichtungsmethoden sind die Auftragung der Copolymere in  
20 Lösung oder als Schmelze.

Die Lösung der erfindungsgemäßen Polymeren können z. B. durch Tauchen, Aufsprühen oder Lackieren auf die Substrate aufgebracht werden.

- 25 Werden die erfindungsgemäßen Copolymere ohne Pfropfung direkt auf der Substratoberfläche erzeugt, so können übliche Radikalinitiatoren zugesetzt werden. Als Initiatoren lassen sich bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymere u. a. Azonitrile, Alkylperoxide, Hydroperoxide, Acylperoxide, Peroxoketone, Perester, Peroxocarbonate, Peroxodisulfat, Persulfat und alle üblichen Photoinitiatoren wie z. B. Acetophenone,  $\alpha$ -Hydroxyketone,  
30 Dimethylketale und Benzophenon verwenden. Die Polymerisationsinitiierung kann weiterhin auch thermisch oder wie bereits ausgeführt, durch elektromagnetische Strahlung, wie

z. B. UV-Licht oder  $\gamma$ -Strahlung erfolgen.

### Verwendung der modifizierten Polymersubstrate

Weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung sind die Verwendung der erfindungsgemä-  
5 ßen antimikrobiellen Copolymere zur Herstellung von antimikrobiell wirksamen Erzeugnissen  
und die so hergestellten Erzeugnisse als solche. Die Erzeugnisse können erfindungsgemäß  
modifizierte Polymersubstrate enthalten oder aus diesen bestehen. Solche Erzeugnisse basieren  
vorzugsweise auf Polyamiden, Polyurethanen, Polyetherblockamiden, Polyesteramiden oder -  
imiden, PVC, Polyolefinen, Silikonen, Polysiloxanen, Polymethacrylat oder Polyterephthalaten,  
10 die mit erfindungsgemäßen Polymeren modifizierte Oberflächen aufweisen.

Antimikrobiell wirksame Erzeugnisse dieser Art sind beispielsweise Maschinenteile für die  
Lebensmittelverarbeitung, Bauteile von Klimaanlage, Bedachungen, Badezimmer- und  
Toilettenartikel, Küchenartikel, Komponenten von Sanitäreinrichtungen, Komponenten von  
15 Tierkäfigen und -behausungen, Spielwaren, Komponenten in Wassersystemen,  
Lebensmittelverpackungen, Bedienelemente (Touch Panel) von Geräten und Kontaktlinsen.

Die erfindungsgemäßen Copolymere oder Pfropfcopolymere können überall verwendet wer-  
den, wo es auf möglichst bakterienfreie d.h. mikrobizide Oberflächen oder Oberflächen mit  
20 Antihafteigenschaften ankommt. Verwendungsbeispiele für die erfindungsgemäßen Copoly-  
meren oder Pfropfpolymeren sind insbesondere Lacke, Schutzanstriche oder Beschichtungen in  
den folgenden Bereichen:

- Marine: Schiffsrümpfe, Hafenanlagen, Bojen, Bohrplattformen, Ballastwassertanks
- 25 - Haus: Bedachungen, Keller, Wände, Fassaden, Gewächshäuser, Sonnenschutz, Gar-  
tenzäune, Holzschutz
- Sanitär: Öffentliche Toiletten, Badezimmer, Duschvorhänge, Toilettenartikel,  
Schwimmbad, Sauna, Fugen, Dichtmassen
- Lebensmittel: Maschinen, Küche, Küchenartikel, Schwämme, Spielwaren, Lebens-  
mittelverpackungen, Milchverarbeitung, Trinkwassersysteme, Kosmetik
- 30 - Maschinenteile: Klimaanlage, Ionentauscher, Brauchwasser, Solaranlagen, Wärme-

tauscher, Bioreaktoren, Membranen

- Medizintechnik: Kontaktlinsen, Windeln, Membranen, Implantate
- Gebrauchsgegenstände: Autositze, Kleidung (Strümpfe, Sportbekleidung), Krankenhauseinrichtungen, Türgriffe, Telefonhörer, Öffentliche Verkehrsmittel, Tierkäfige, Registrierkassen, Teppichboden, Tapeten

Die erfindungsgemäßen Copolymere bzw. Beschichtungen aus diesen Copolymeren finden auch als Komponenten für die Formulierung von Farben und Lacken, z. B. als Zuschlagsstoff oder als Beschichtung eines Zuschlagsstoffs oder Pigments Verwendung.

10

Außerdem sind Gegenstände der vorliegenden Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäß mit erfindungsgemäßen Polymeren oder Verfahren an der Oberfläche modifizierten Polymersubstrate zur Herstellung von Hygieneerzeugnissen oder medizintechnischen Artikeln. Die obigen Ausführungen über bevorzugte Materialien gelten entsprechend. Solche Hygieneerzeugnisse sind beispielsweise Zahnbürsten, Toilettensitze, Kämme und Verpackungsmaterialien. Unter die Bezeichnung Hygieneartikel fallen auch andere Gegenstände, die u.U. mit vielen Menschen in Berührung kommen, wie Telefonhörer, Handläufe von Treppen, Tür- und Fenstergriffe sowie Haltegurte und -griffe in öffentlichen Verkehrsmitteln. Medizintechnische Artikeln sind z. B. Katheter, Schläuche, Abdeckfolien oder auch chirurgische Bestecke.

20

Zur weiteren Beschreibung der vorliegenden Erfindung werden die folgenden Beispiele gegeben, die die Erfindung weiter erläutern, nicht aber ihren Umfang begrenzen sollen, wie er in den Patentansprüchen dargelegt ist.

25

#### **Beispiel 1:**

- 30 16 g 3-Methacryloylaminopropyltrimethylammoniumchlorid (50 Gew.-% Lösung in Wasser) (Fa. Aldrich), 9 g Methacrylsäure-tert.-butylester (Fa. Aldrich), und 60 ml Ethanol werden in

einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65 °C erhitzt. Danach werden 0,15 g Azobisisobutyronitril gelöst in 4 ml Ethylmethyleketon unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70 °C erhitzt und 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 0,5 l VE-Wasser eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filtrerrückstand mit 100 ml VE-Wasser gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet.

**Beispiel 1a:**

10 0,05 g des Produktes aus Beispiel 1 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^4$  abgefallen.

15 **Beispiel 1b:**

0,05 g des Produktes aus Beispiel 1 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von Pseudomonas aeruginosa eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^4$  abgefallen.

20

**Beispiel 2:**

16 g 3-Methacryloylaminopropyltrimethylammoniumchlorid (50 Gew.-% Lösung in Wasser) (Fa. Aldrich), 9 g Methacrylsäurebutylester (Fa. Aldrich), und 60 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65 °C erhitzt. Danach werden 0,15 g Azobisisobutyronitril gelöst in 4 ml Ethylmethyleketon unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70 °C erhitzt und 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 0,5 l VE-Wasser eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filtrerrückstand mit 100 ml VE-Wasser gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das

25

30

Produkt für 24 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet.

**Beispiel 2a:**

0,05 g des Produktes aus Beispiel 2 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von Staphylo-  
coccus aureus eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der  
5 Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf  
dieser Zeit ist die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^3$  abgefallen.

**Beispiel 2b:**

10 0,05 g des Produktes aus Beispiel 2 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von Pseudo-  
monas aeruginosa eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml  
der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach  
Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^4$  abgefallen.

15

**Beispiel 3:**

12 g 3-Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid (75 Gew.-% Lösung in Wasser) (Fa.  
Aldrich), 9 g Methacrylsäure-tert.-butylester (Fa. Aldrich) und 60 ml Ethanol werden in einem  
20 Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65 °C erhitzt. Danach werden 0,15 g  
Azobisisobutyronitril gelöst in 4 ml Ethylmethylketon unter Rühren langsam zugetropft. Das  
Gemisch wird auf 70 °C erhitzt und 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf  
dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 0,5 l VE-Wasser eingerührt, wobei das polymere  
Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filtrückstand mit 100 ml Ve-  
25 Wasser gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das  
Produkt für 24 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet.

**Beispiel 3a:**

0,05 g des Produktes aus Beispiel 3 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von Staphylo-  
coccus aureus eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der  
30 Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf

dieser Zeit ist die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^3$  abgefallen.

**Beispiel 3b:**

0,05 g des Produktes aus Beispiel 3 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von Pseudo-  
5 monas aeruginosa eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml  
der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach  
Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^4$  abgefallen.

10

**Beispiel 4:**

12 g 3-Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid (75 Gew.-% Lösung in Wasser) (Fa.  
Aldrich), 9 g Methacrylsäurebutylester (Fa. Aldrich) und 60 ml Ethanol werden in einem  
Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65 °C erhitzt. Danach werden 0,15 g  
15 Azobisisobutyronitril gelöst in 4 ml Ethylmethylketon unter Rühren langsam zugetropft. Das  
Gemisch wird auf 70 °C erhitzt und 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf  
dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 0,5 l VE-Wasser eingerührt, wobei das polymere  
Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filtrückstand mit 100 ml VE-  
Wasser gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das  
20 Produkt für 24 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet.

**Beispiel 4a:**

0,05 g des Produktes aus Beispiel 4 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von Staphylo-  
coccus aureus eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der  
25 Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf  
dieser Zeit ist die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^3$  abgefallen.

**Beispiel 4b:**

0,05 g des Produktes aus Beispiel 4 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von Pseudo-  
30 monas aeruginosa eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml  
der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach



Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^4$  abgefallen.

5 **Beispiel 5:**

Eine Polyamid 12-Folie wird 2 Minuten bei einem Druck von 1 mbar der 172 nm-Strahlung einer Excimerstrahlungsquelle der Fa. Heraeus ausgesetzt. Die so aktivierte Folie wird unter Schutzgas in einen Bestrahlungsreaktor gelegt und fixiert. Daraufhin wird die Folie im Schutzgasgegenstrom mit 20 ml einer Mischung auf 16 g 3-Methacryloylaminopropyltrimethylammoniumchlorid (50 Gew.-%ige Lösung in Wasser) (Fa. Aldrich), 9 g Methacrylsäuretert.-butylester (Fa. Aldrich) und 60 g Ethanol überschichtet. Die Bestrahlungskammer wird  
10 verschlossen und im Abstand von 10 cm unter eine Excimerbestrahlungseinheit der Fa. Heraeus gestellt, die eine Emission der Wellenlänge 308 nm aufweist. Die Bestrahlung wird gestartet, die Belichtungsdauer beträgt 15 Minuten. Die Folie wird anschließend entnommen  
15 und mit 30 ml Ethanol abgespült. Die Folie wird dann 12 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet. Anschließend wird die Folie in Wasser 5 mal 6 Stunden bei 30 °C extrahiert, dann bei 50 °C 12 Stunden getrocknet.

Im Anschluß wird die Rückseite der Folie in gleicher Weise behandelt, so daß man abschließend eine beidseitig mit gepfropftem Polymer beschichtete Polyamidfolie erhält.  
20

**Beispiel 5a:**

Eine beschichtetes Folienstück aus Beispiel 5 (5 mal 4 cm) wird in 30 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15  
25 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^4$  abgefallen.

**Beispiel 5b:**

Eine beschichtetes Folienstück aus Beispiel 5 (5 mal 4 cm) wird in 30 ml einer Testkeimsuspension von Pseudomonas aeruginosa eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von  
30 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchs-

ansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^4$  abgefallen.

5 **Beispiel 6:**

Eine Polyamid 12-Folie wird 2 Minuten bei einem Druck von 1 mbar der 172 nm-Strahlung einer Excimerstrahlungsquelle der Fa. Heraeus ausgesetzt. Die so aktivierte Folie wird unter Schutzgas in einen Bestrahlungsreaktor gelegt und fixiert. Daraufhin wird die Folie im Schutzgasgegenstrom mit 20 ml einer Mischung auf 12 g 3-Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid (75 Gew.-% Lösung in Wasser) (Fa. Aldrich), 9 g Methacrylsäure-tert.-butylester (Fa. Aldrich) und 60 g Ethanol überschichtet. Die Bestrahlungskammer wird verschlossen und im Abstand von 10 cm unter eine Excimerbestrahlungseinheit der Fa. Heraeus gestellt, die eine Emission der Wellenlänge 308 nm aufweist. Die Bestrahlung wird gestartet, die Belichtungsdauer beträgt 15 Minuten. Die Folie wird anschließend entnommen und mit 30 ml Ethanol abgespült. Die Folie wird dann 12 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet. Anschließend wird die Folie in Wasser 5 mal 6 Stunden bei 30 °C extrahiert, dann bei 50 °C 12 Stunden getrocknet.

Im Anschluß wird die Rückseite der Folie in gleicher Weise behandelt, so daß man abschließend eine beidseitig mit gepropftem Polymer beschichtete Polyamidfolie erhält.

**Beispiel 6a:**

Eine beschichtetes Folienstück aus Beispiel 6 (5 mal 4 cm) wird in 30 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^4$  abgefallen.

**Beispiel 6b:**

Eine beschichtetes Folienstück aus Beispiel 6 (5 mal 4 cm) wird in 30 ml einer Testkeimsuspension von Pseudomonas aeruginosa eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchs-

ansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^4$  abgefallen.

5 **Beispiel 7:**

17 g Dimethylaminopropylmethacrylamid (Fa. Aldrich), 7 g Methacrylsäurebutylester (Fa. Aldrich) und 120 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf  $65^\circ\text{C}$  erhitzt. Danach werden 0,3 g Azobisisobutyronitril gelöst in 8 ml Ethylmethylketon unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf  $70^\circ\text{C}$  erhitzt und 72 h  
10 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 0,6 l Cyclohexan eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filtrückstand mit 100 ml n-Hexan gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei  $50^\circ\text{C}$  im Vakuum getrocknet.

15

**Beispiel 7a:**

0,05 g des Produktes aus Beispiel 1 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von *Staphylococcus aureus* eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf  
20 dieser Zeit sind keine Keime von *Staphylococcus aureus* mehr nachweisbar.

**Beispiel 7b:**

0,05 g des Produktes aus Beispiel 1 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa* eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml  
25 der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^3$  abgefallen.

30 **Beispiel 8:**

13 g Dimethylaminopropylmethacrylamid (Fa. Aldrich), 11 g Methacrylsäurebutylester (Fa.

Aldrich) und 120 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65° C erhitzt. Danach werden 0,3 g Azobisisobutyronitril gelöst in 8 ml Ethylmethylketon unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70° C erhitzt und 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 0,6 l entmineralisiertes Wasser eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filtrerrückstand mit 100 ml n-Hexan gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50° C im Vakuum getrocknet.

10 **Beispiel 8a:**

0,05 g des Produktes aus Beispiel 2 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^3$  abgefallen.

15

**Beispiel 8b:**

0,05 g des Produktes aus Beispiel 2 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von Pseudomonas aeruginosa eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^4$  abgefallen.

20

**Beispiel 9:**

25 14 g Dimethylaminopropylmethacrylamid (Fa. Aldrich), 10 g Methacrylsäure-tert.-butylester (Fa. Aldrich) und 120 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65° C erhitzt. Danach werden 0,3 g Azobisisobutyronitril gelöst in 8 ml Ethylmethylketon unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70° C erhitzt und 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 0,6 l entmineralisiertes Wasser eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filtrerrückstand mit 100 ml n-Hexan gespült, um

30

noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50° C im Vakuum getrocknet.

**Beispiel 9a:**

- 5 0,05 g des Produktes aus Beispiel 3 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von *Staphylococcus aureus* eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^3$  abgefallen.

10 **Beispiel 9b:**

0,05 g des Produktes aus Beispiel 3 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa* eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^3$  abgefallen.

15

**Beispiel 10:**

- 14 g Dimethylaminopropylmethacrylamid (Fa. Aldrich), 10 g Methacrylsäureethylester (Fa. Aldrich) und 120 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65° C erhitzt. Danach werden 0,3 g Azobisisobutyronitril gelöst in 8 ml Ethylmethylketon unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70° C erhitzt und 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 0,6 l Cyclohexan eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des
- 25 Produktes wird der Filterrückstand mit 100 ml n-Hexan gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50° C im Vakuum getrocknet.

**Beispiel 10a:**

- 30 0,05 g des Produktes aus Beispiel 4 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von *Staphylococcus aureus* eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der

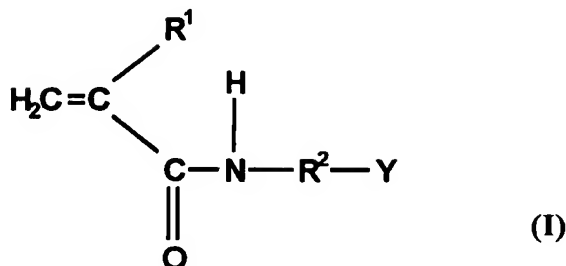
Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^3$  abgefallen.

**Beispiel 10b:**

- 5 0,05 g des Produktes aus Beispiel 4 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa* eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^4$  abgefallen.

**Patentansprüche:**

1. Antimikrobielle Copolymere, erhältlich durch Copolymerisation eines Monomeren der Formel I



5

mit

$\text{R}^1 = -\text{H}$  oder  $-\text{CH}_3$ ,

$\text{R}^2 =$  verzweigter oder unverzweigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen,

$\text{Y} = \text{NR}^3\text{R}^4, \text{N}^+\text{R}^3\text{R}^4\text{R}^5 \text{X}^-$

$\text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5 =$  H, verzweigter oder unverzweigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, wobei  $\text{R}^3, \text{R}^4$  und  $\text{R}^5$  gleich oder verschieden sein können und

$\text{X}^- = \text{CH}_3\text{SO}_4^-, \text{NO}_3^-, \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{CH}_3\text{CH}_2^-, \text{NO}_2^-, \text{NO}^-, \text{CN}^-, \text{SCN}^-, \text{CNO}^-, \text{ClO}^-, \text{ClO}_2^-, \text{ClO}_3^-, \text{ClO}_4^-$

mit mindestens einem weiteren aliphatisch ungesättigten Monomeren.

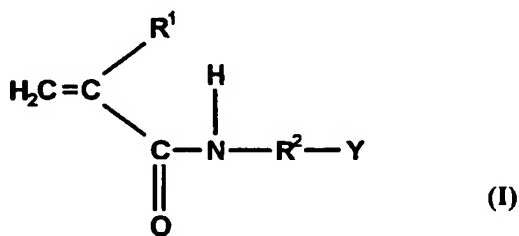
- 20 2. Antimikrobielle Polymere nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die aliphatisch ungesättigten Monomere Methacrylsäureverbindungen sind.
3. Antimikrobielle Polymere nach Anspruch 1,  
25 dadurch gekennzeichnet,  
daß die aliphatisch ungesättigten Monomere Acrylsäureverbindungen sind.

4. Antimikrobielle Polymere nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß als aliphatisch ungesättigte Monomere Methacrylsäuremethylester,  
Methacrylsäureethylester, Methacrylsäurebutylester, Methacrylsäure-tert.-butylester,  
5 Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäurebutylester, Acrylsäure-tert.-butyl-  
ester, tert.-Butylaminoethylester, 2-Diethylaminoethylmethacrylat, 2-Diethylaminoethyl-  
vinylether, N-3-Dimethylaminopropylmethacrylamid, 2-Methacryloyloxyethyltrimethyl-  
ammoniummethosulfat, Methacrylsäure-2-diethylaminoethylester oder 2-  
Methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid eingesetzt werden.
- 10
5. Antimikrobielle Polymere nach einem der Ansprüche 1 bis 4,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Copolymerisation auf einem Substrat durchgeführt wird.
- 15
6. Antimikrobielle Polymere nach einem der Ansprüche 1 bis 4,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Copolymerisation als Pfropfpolymerisation eines Substrats durchgeführt wird.
- 20
7. Antimikrobielle Polymere nach Anspruch 6,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das Substrat vor der Pfropfpolymerisation durch UV-Strahlung, Plasmabehandlung,  
Coronabehandlung, Beflammung, Ozonisierung, elektrische Entladung oder  $\gamma$ -Strahlung  
aktiviert wird.
- 25
8. Antimikrobielle Polymere nach Anspruch 6,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das Substrat vor der Pfropfpolymerisation durch UV-Strahlung mit einem  
Photoinitiator aktiviert wird.
- 30
9. Antimikrobielle Polymere nach einem der Ansprüche 1 bis 8,  
dadurch gekennzeichnet,



daß als Monomer der Formel I 3-Methacrylaminoethyltrimethylammoniumchlorid oder 3-Acrylamidoethyltrimethylammoniumchlorid eingesetzt wird.

10. Antimikrobielle Copolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 8,  
 5 dadurch gekennzeichnet,  
 daß als Monomer der Formel I Dimethylaminoethylmethacrylamid, Diethylaminoethylmethacrylamid oder Acrylsäure-3-dimethylaminoethylamid eingesetzt wird.
- 10 11. Antimikrobielle Polymere nach einem der Ansprüche 1 bis 10,  
 dadurch gekennzeichnet,  
 daß der Anteil an Monomeren der Formel I in der Reaktionsmischung bei der Herstellung der antimikrobiellen Copolymere zwischen 5 und 98 Mol-% beträgt.
- 15 12. Verfahren zur Herstellung antimikrobieller Copolymere,  
 dadurch gekennzeichnet,  
 daß eine Copolymerisation eines Monomeren der Formel I



20

mit

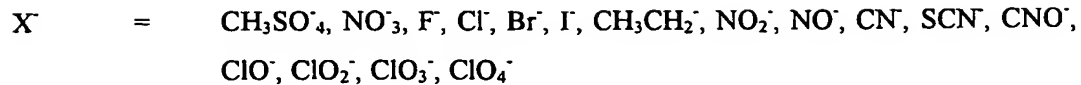
$\text{R}^1$  = -H oder -CH<sub>3</sub>,

$\text{R}^2$  = verzweigter oder unverzweigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen,

25  $\text{Y}$  =  $\text{NR}^3\text{R}^4$ ,  $\text{N}^+\text{R}^3\text{R}^4\text{R}^5 \text{X}^-$

$\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$  = H, verzweigter oder unverzweigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, wobei  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$  und  $\text{R}^5$  gleich oder

verschieden sein können und



5 mit mindestens einem weiteren aliphatisch ungesättigten Monomeren durchgeführt wird.

13. Verfahren nach Anspruch 12,

dadurch gekennzeichnet,

daß die aliphatisch ungesättigten Monomere Methacrylsäureverbindungen sind.

10

14. Verfahren nach Anspruch 12,

dadurch gekennzeichnet,

daß die aliphatisch ungesättigten Monomere Acrylsäureverbindungen sind.

15 15. Verfahren nach Anspruch 12,

dadurch gekennzeichnet,

daß als aliphatisch ungesättigte Monomere Methacrylsäuremethylester, Methacrylsäureethylester, Methacrylsäurebutylester, Methacrylsäure-tert.-butylester, Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäurebutylester, Acrylsäure-tert.-butylester, tert.-Butylaminoethylester, 2-Diethylaminoethylmethacrylat, 2-Diethylaminoethylvinylether, N-3-Dimethylaminopropylmethacrylamid 2-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniummethosulfat, Methacrylsäure-2-diethylaminoethylester oder 2-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid eingesetzt werden.

25 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 15,

dadurch gekennzeichnet,

daß die Copolymerisation auf einem Substrat durchgeführt wird.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 15,

30 dadurch gekennzeichnet,

daß die Copolymerisation als Pfropfpolymerisation eines Substrats durchgeführt wird.

18. Verfahren nach Anspruch 17,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das Substrat vor der Pfropfpolymerisation durch UV-Strahlung, Plasmabehandlung,  
Coronabehandlung, Beflammung, Ozonisierung, elektrische Entladung oder  $\gamma$ -Strahlung  
5 aktiviert wird.
19. Verfahren nach Anspruch 17,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das Substrat vor der Pfropfpolymerisation durch UV-Strahlung mit einem  
10 Photoinitiator aktiviert wird.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 19,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß als Monomer der Formel I 3-Methacryloylaminopropyltrimethylammoniumchlorid  
15 oder 3-Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid eingesetzt wird.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 19,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß als Monomer der Formel I Dimethylaminopropylmethacrylamid,  
20 Diethylaminopropylmethacrylamid oder Acrylsäure-3-dimethylaminopropylamid eingesetzt  
wird.
22. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 19,  
dadurch gekennzeichnet,  
25 daß der Anteil an Monomeren der Formel I in der Reaktionsmischung bei der Herstellung  
der antimikrobiellen Copolymere zwischen 5 und 98 Mol-% beträgt.
23. Verwendung der antimikrobiellen Polymeren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 zur  
Herstellung von Erzeugnissen mit einer antimikrobiellen Beschichtung aus dem Polymer.  
30
24. Verwendung der antimikrobiellen Polymeren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 zur

Herstellung von medizinischen Artikeln mit einer antimikrobiellen Beschichtung aus dem Polymer.

25. Verwendung der antimikrobiellen Polymeren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 zur  
5 Herstellung von Hygieneartikeln mit einer antimikrobiellen Beschichtung aus dem Polymer.

26. Verwendung der antimikrobiellen Polymeren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 in  
Lacken, Schutzanstrichen und Beschichtungen.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

**Int**      **ditional Application No**

PCT/EP 00/06487

### A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F20/60 A01N33/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

### C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 757 866 A (CATALYSE SRL) 3 July 1998 (1998-07-03) claim 1	1-26
A	EP 0 331 528 A (SUMITOMO CHEM. CO. LTD.) 6 September 1989 (1989-09-06) claim 1	1-26
A	GB 2 043 081 A (BIO-RAD LAB. INC.) 1 October 1980 (1980-10-01) claim 1	1-26
A	EP 0 862 859 A (HÜLS AG) 9 September 1998 (1998-09-09) cited in the application claims 1,2	1-26
	-/-	

**Y** Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 October 2000

Date of mailing of the international search report

07/11/2000

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cauwenberg, C

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 00/06487

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DE 196 46 965 A (RÖHM GMBH) 4 June 1998 (1998-06-04) claim 1</p>	1-26

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/06487

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2757866 A	03-07-1998	AU 5769998 A EP 0948548 A WO 9829463 A	31-07-1998 13-10-1999 09-07-1998
EP 331528 A	06-09-1989	JP 2036106 A JP 2661241 B US 5208016 A	06-02-1990 08-10-1997 04-05-1993
GB 2043081 A	01-10-1980	US 4237218 A CA 1192155 A DE 2940150 A JP 55108286 A	02-12-1980 20-08-1985 21-08-1980 20-08-1980
EP 862859 A	09-09-1998	DE 19709076 A CA 2231120 A JP 10251340 A NO 980980 A US 6096800 A	10-09-1998 06-09-1998 22-09-1998 07-09-1998 01-08-2000
DE 19646965 A	04-06-1998	DE 19654897 A AU 5051498 A WO 9821253 A EP 0938511 A	04-06-1998 03-06-1998 22-05-1998 01-09-1999

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/06487

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> IPK 7 C08F20/60 A01N33/12		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b> Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08F		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	FR 2 757 866 A (CATALYSE SRL) 3. Juli 1998 (1998-07-03) Anspruch 1	1-26
A	EP 0 331 528 A (SUMITOMO CHEM. CO. LTD.) 6. September 1989 (1989-09-06) Anspruch 1	1-26
A	GB 2 043 081 A (BIO-RAD LAB. INC.) 1. Oktober 1980 (1980-10-01) Anspruch 1	1-26
A	EP 0 862 859 A (HÜLS AG) 9. September 1998 (1998-09-09) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,2	1-26
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "A" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche  27. Oktober 2000		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts  07/11/2000
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter  Cauwenberg, C



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. Nationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/06487

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>DE 196 46 965 A (RÖHM GMBH)</p> <p>4. Juni 1998 (1998-06-04)</p> <p>Anspruch 1</p> <p>-----</p>	1-26

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/06487

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR 2757866 A	03-07-1998	AU 5769998 A	31-07-1998
		EP 0948548 A	13-10-1999
		WO 9829463 A	09-07-1998
EP 331528 A	06-09-1989	JP 2036106 A	06-02-1990
		JP 2661241 B	08-10-1997
		US 5208016 A	04-05-1993
GB 2043081 A	01-10-1980	US 4237218 A	02-12-1980
		CA 1192155 A	20-08-1985
		DE 2940150 A	21-08-1980
		JP 55108286 A	20-08-1980
EP 862859 A	09-09-1998	DE 19709076 A	10-09-1998
		CA 2231120 A	06-09-1998
		JP 10251340 A	22-09-1998
		NO 980980 A	07-09-1998
		US 6096800 A	01-08-2000
DE 19646965 A	04-06-1998	DE 19654897 A	04-06-1998
		AU 5051498 A	03-06-1998
		WO 9821253 A	22-05-1998
		EP 0938511 A	01-09-1999